

PAT-NO: JP403075359A

DOCUMENT-
IDENTIFIER: JP 03075359 ATITLE: FORMATION OF SULFIDE-TYPE OPTICAL FILM BY USING
PLASMA ELECTRON BEAMPUBN-DATE: March 29, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TOKU, AKIHIKO

MIZOROGI, KOJI

ARAI, KOJIROU

TOKORO, YASUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

ARUBATSUKU SEIMAKU KKN/A

APPL-NO: JP01210159

APPL-DATE: August 16, 1989

INT-CL (IPC): C23C014/32

US-CL-CURRENT: 427/569

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a thin film free from the deficiency of F component and having high light transmissivity on a substrate by discharging a reactant gas consisting of a compound of F and S toward a plasma electron beam at the time of forming a thin film of sulfide and fluoride on a substrate by an ion plating method.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum tank 1 is evacuated, and a sulfide, such as ZnS, and a fluoride 6, such as MgF₂, are put into refractory crucibles 5a, 5b made of Ta, W, Mo, etc., and are irradiated with electron beams 15a, 15b from plasma electron evaporation sources to undergo the heating and evaporation of the sulfide and fluoride 6, by which a transparent optical film consisting of a mixture of fluoride and sulfide is formed on the surface of a substrate of glass, etc. Since a part of the fluoride is decomposed at high temp. at this time and a film of a mixture of fluoride and sulfide in an F-deficient state is formed on the substrate 4, a reactant gas 26 of a compound of F and S, such as SF₆,

↑

more innocuous than F gas is discharged via a discharge opening 25 so that it reaches the plasma electron beam 15a and SF6 is dissociated into F and S in atomic state and allowed to react with the thin film on the substrate, by which the optical film free from F deficiency and minimal in light absorptivity can be formed.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-75359

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成3年(1991)3月29日

C 23 C 14/32

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

④ 発明の名称 プラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法

② 特 願 平1-210159

② 出 願 平1(1989)8月16日

⑦ 発 明 者 恵 昭 彦 埼玉県秩父市大字寺尾2132-14
 ⑦ 発 明 者 溝 呂 木 広 次 神奈川県海老名市国分3908
 ⑦ 発 明 者 新 井 鼓 次 郎 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬3549
 ⑦ 発 明 者 所 康 生 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬6474-3
 ⑦ 出 願 人 アルバック成膜株式会社 埼玉県秩父市大字寺尾2804番地
 ⑦ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

プラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜
の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. ホローカソード電子銃からのプラズマ電子ビームを、真空室内の基板と対向して設けたハース或は容器内の被加熱材料に照射してこれを加熱蒸発させることにより該基板に薄膜を形成する方法に於て、該被加熱材料を硫化物、弗化物或は硫化物と弗化物或はこれらの混合物とし、該真空室に設けた反応ガス吐出口から弗素及び硫黄の化合物の反応ガスを該プラズマ電子ビームで一部が照射されるように吐出させて該基板に硫化物、弗化物或はその混合物の光学膜或は硫化物膜と弗化物膜の多層の光学膜を形成することを特徴とするプラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

2. 前記弗化物が HgF_2 、 CaF_2 、 PbF_2 或はこれらの混合物である請求項1に記載のプラズマ

電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

3. 前記硫化物が ZnS である請求項1に記載のプラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

4. 前記混合物が HgF_2 と ZnS の混合物である請求項1に記載のプラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

5. 前記弗素及び硫黄を含む化合物の反応ガスは SF_6 である請求項1の記載のプラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

6. 一種類の反応ガスと二種類以上の被加熱材料を用いて弗化物、硫化物、酸化物、塩化物等を含む混合膜或は多層膜を基板に形成する請求項1に記載のプラズマ電子ビームを用いた硫化物系光学膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマ電子ビームを用いて硫化物の誘電体の光学膜或は硫化物の混合した誘電体の光学膜或は硫化物膜、弗化物膜との多層の

光学膜を蒸着或はイオンブレイティングにより形成する方法に関する。CaF₂など、硫化物や弗化物(従来の技術)。

従来、誘電体の光学膜を形成するための装置として、第1図示のように誘電体を直接蒸着させる形式のものが知られており、これに於ては、真空室a内にArガスが供給されるホローカソード電子銃bとTa中空陰極cを設けると共に、この陰極cをほぼ取囲むW、Ta、Moなどの高融点金属を使用した補助陽極qを備えたプラズマ電子ビーム蒸発源を設け、該真空室a内のハース或は容器θ₂内の被加熱材料dにプラズマ電子ビームj₁を照射し、加熱して該被加熱材料dを蒸発させ、基板gに薄膜を形成している。同図に於て、kはシャッター、lは真空排気口、mは基板バイアス用直流電源、θ₁は水冷銅ハースである。

形成しようとする誘電体の光学膜が酸化物であって、プラズマ電子ビームj₁の照射によって被加熱材料dである酸化物が分解したりして基

板gに形成される薄膜中の酸素が不足し、光吸収性の膜が形成されてしまう場合、真空室aに設けた反応ガス吐出口uから基板gに向けてO₂ガスwを吐出し乍ら酸化物の被加熱材料dを蒸発させ、光吸収の小さい膜を形成している。

また、MgF₂、CeF₃、CaF₂など、弗化物やZnSなどの硫化物の光学膜を形成する場合は、これら弗化物や硫化物の被加熱材料dを使用し、第1図示の装置で反応ガスを使用せずにプラズマ電子ビームj₁をこれら被加熱材料dに照射して加熱蒸発させ、基板gにこれら弗化物や硫化物の膜を蒸着している。

第1図示のイオンブレイティング装置の作動を説明すると、ホローカソード電子銃bの放電は、直流電源h及び高周波発生装置iからの通電によって開始され、プラズマ電子ビームj₁、j₂がTa中空陰極cの開口部から発生し、プラズマ電子ビームj₁は水冷銅ハースθ₁内のW、Ta、Mo等で作成された容器θ₂の中に入れられた例えば弗化物の被加熱材料dを照射する。補助陽極

qは、プラズマ電子ビームの発生と維持を有効に行なうために設けられており、該補助陽極qへの過電流防止の目的で設けられる抵抗r(通常0Ωでよい)を介して水冷銅ハースθ₁及び直流電源hの陽極端子に接続される。

被加熱材料dの温度が上昇して抵抗値が下がってくると、プラズマ電子ビームj₂は小さくなり、ハースθ₁へのプラズマ電子ビームj₁が大きくなるようになる。

ホローカソード電子銃bの作動開始時の真空室a内の圧力は10⁻³Torr以下で、ホローカソード電子銃bに導入するArガスの流量は200～300 SCCMである。被加熱材料dの温度が上昇してきたら、Arガス流量を50～150 SCCMにしぼり、圧力を10⁻⁴～10⁻³Torrとし、電圧を35～40V、電力を3.5KV～10KVに保ち、被加熱材料dの安定した蒸発を行なう。

イオンブレイティングを行なう場合は、基板ホルダfと基板gを電氣的に浮かすか直流電源mによって基板ホルダfに0～数百Vの負電圧

を与えるようにする。

被加熱材料dが安定に蒸発するようになったら、シャッターkを開けて蒸発流nを基板gに当て、蒸着を開始し、基板g上の膜厚が所定の厚さに達したらシャッターkを閉じる。蒸着中の基板g上の膜厚及び堆積速度は、光電測光式膜厚モニターによって、ある波長(例えば550nm)における透過率の変化をレコーダーに記録することによって測定される。

酸化物を蒸着する場合、必要に応じて反応ガス吐出口uからO₂ガスを吐出させて基板gへのO₂反応ガス流wを発生させる。

上記の方法により基板gに弗化物と硫化物の薄膜を形成したときの投入電力と堆積速度及び光学定数(n-ik)及び膜厚d=1000nmとしたときの純透過率(e^{-αd})は表1の通りであった。これに於いて、nは屈折率、kは消衰係数、αは吸収係数で、αは4πk/λ(λ:波長)で表わされる。尚、基板gの温度は20℃～80℃である。

表1 被加熱材料の特性(発明が解決しようとする課題)

蒸着物質	HgF ₂	ZnS
投入電力(KV)	4 ~ 7	4 ~ 9
堆積速度(nm/min)	50 ~ 200	40 ~ 100
膜厚(nm)	700 ~ 3000	1000 ~ 3000
光学定数 n-k		
波長(nm)		
400	n 1.36	2.0
	k $6 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2}$
550	n 1.35	2.0
	k $3 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}$
700	n 1.37	2.0
	k $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$
膜厚を1000nmとした時のe ⁻⁴ の値(%)		
波長(nm)		
400	82.9 ~ 82.4	73.0 ~ 45.6
550	93.4 ~ 85.2	95.5 ~ 40.1
700	91.4 ~ 88.2	98.5 ~

物の蒸着の際に反応ガスは使用されていない。ホローカソードプラズマ電子ビーム蒸発源はイオン化効率が高いので、弗化物のイオンプレーティングにも適しており、ある程度光吸収率の小さい光学膜を得るために、該蒸発源への投入電力を下げて蒸発速度を小さくし、堆積速度を小さくすることも試みられたが、十分な効果を上げることは出来なかった。

硫化物の膜の短波長側で光吸収が大きくなることを防止する方法は知られていない。

また、弗化物と硫化物の混合膜を蒸着或は同時蒸着する場合や、弗化物を充填した蒸発源と硫化物を充填した蒸発源を同時に加熱しておき蒸発源シャッターを交互に開閉して弗化物と硫化物の交互多層膜を蒸着する場合には一種類の反応ガスを共用して光吸収率の改善を行えると便利である。

本発明は、危険な反応ガスや、多種の反応ガスを使用することなく、しかも十分な堆積速度で光吸収率の小さい硫化物、弗化物或はその混

合物を被加熱材料として使用し、これにプラズマ電子ビームを照射して基板上に弗化物や硫化物の光学膜を形成すると、光吸収性の膜が形成され、その堆積速度が大きい程光吸収率が大きくなる傾向がある。この光吸収率の増大即ち純透過率の減少の理由は、弗化物の場合、プラズマ電子ビームの照射によって高温に加熱され、弗化物が分解するなどの原因によって基板上の蒸着膜に弗素Fの欠損を生ずるためと考えられる。また、硫化物の場合、400nmより短波長側での吸収が大きくなるが、その理由は不明である。

従来、酸化物蒸着膜の酸素の欠損に対しては、真空室内或は基板上に酸素を供給し乍ら蒸着を行ない、蒸着膜の酸素欠損を補なうことが行なわれているので、弗化物の弗素欠損を補なうため、反応ガスとしてF₂ガスを使用することが考えられるが、F₂ガスは反応性が強く毒性を有するので危険であり、取扱いが面倒なため、弗化

合物の光学膜或は硫化物膜と弗化物膜を多層に形成し得る形成方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明では、ホローカソード電子銃からのプラズマ電子ビームを、真空室内の基板と対向して設けたハース或は容器内の被加熱材料に照射してこれを加熱蒸発させることにより該基板に薄膜を形成する方法に於て、該被加熱材料を硫化物、弗化物或は硫化物と弗化物或はこれらの混合物とし、該真空室に設けた反応ガス吐出口から弗素及び硫黄の化合物の反応ガスを該プラズマ電子ビームで一部が照射されるように吐出させて該基板に硫化物、弗化物或はその混合物の光学膜或は硫化物膜と弗化物膜の多層の光学膜を形成することにより、前記目的を達成するようにした。

(作用)

被加熱材料である硫化物或はその混合物或は硫化物及び弗化物を容器に収め、ホローカソー

ド電子銃からのプラズマ電子ビームを被加熱材料に照射してこれを蒸発させると共に硫黄と弗素の化合物からなる反応ガスを反応ガス吐出口から吐出させる。硫黄と弗素を含む吐出ガスの一部が該プラズマ電子ビームにより照射されると、該反応ガスは硫黄と弗素のラジカル、イオン、原子などを発生し、これらが基板に到達して基板上に形成中の蒸着膜と反応し、膜中の硫黄や弗素の欠損を補なうようになり、低い光吸収率の硫化物系の光学膜を形成出来、更には硫化物系の光学膜に重ねて光吸収率の小さい弗化物の光学膜を形成することが出来る。

(実施例)

本発明の実施例を図面にに基づき説明すると、第2図はイオンブレーティング装置に適用した例を示し、同図に於て符号(1)は真空排気口(2)を備えた真空室、(3)は該真空室(1)内の上方に設けた基板ホルダ、(4)は該基板ホルダ(3)の下面に取付けたシリコンウエハ、ガラス板、金属、プラスチック等のイオンブレーティング処理が施さ

ーティング装置と同様であり、ホローカソード電子銃(8)にArガスを供給し、直流電源10及び高周波発生装置11を作動させると該電子銃(8)の放電が開始され、Ta中空陰極(9)からプラズマ電子ビーム(15a)及び(15b)が出射し、容器(5)内に用意した硫化物或はその混合物或は硫化物と弗化物の被加熱材料(6)が加熱蒸発してその上方の基板(4)に硫化物或はその混合物或は硫化物と弗化物の薄膜が形成されることも従来のものと変わりが無いが、該硫化物の薄膜は前記したように400nmよりも短波長側の光吸収率が大きくなる不都合があるので、本発明に於ては、真空室(1)に SF_6 等の硫黄と弗素の化合物の反応ガス流路をプラズマ電子ビーム(15a)に達するように吐出する反応ガスの吐出口12を設け、該反応ガスの一部をラジカル、イオン、原子にプラズマ電子ビームにより解離し、これらラジカル等を基板(4)上に余分に供給することによって形成中の硫化物薄膜の硫黄不足を補ない、硫黄欠損を生じ難くし、更にこれに重ねて弗化物膜を形成

される基板、(5)は該真空室(1)の下方に基板(4)と対向して設けた、Ta、W、Mo等の高融点金属製の耐熱導電性容器で、該容器(5)内には被加熱材料(6)が収容され、該容器(5)は更に水冷銅ハース(7)に嵌入或は載置される。

また、(8)はホローカソード電子銃、(9)はTa中空陰極、10はホローカソード電子銃(8)と水冷銅ハース(7)とを接続する電気回路に設けた直流電源、11は高周波発生装置、12(12)は高周波バイパス用コンデンサーを示し、該高周波発生装置11及び該コンデンサー12(12)は直流電源10と並列に設けられる。13は基板バイアス用直流電源、14は蒸発源シャッター、15はTaは中空陰極(9)の周囲に設けられた補助陽極で、該補助陽極15は過電流防止用抵抗16(通常抵抗ゼロ)を介して直流電源10の+端子に接続される。尚、基板バイアス用直流電源13は、基板(4)を電気的に浮かす方式のイオンブレーティングを行なうときには省略される。

以上の構成は、第1図示の従来のイオンブレ

する場合に該膜中の弗素欠損を補なうようにした。

第1図示の従来例のものでは、吐出口は基板に向けて反応ガスを吐出するので反応ガスがプラズマ電子ビームの照射を受ける割合が非常に小さく、反応ガスを使用しても基板上の膜の光吸収率を小さくすることが出来ないが、本発明の場合は吐出口からプラズマ電子ビームに向けて硫黄と弗素と化合物の反応ガスを吐出するので、取扱いの容易な反応ガスの多くを解離し、これにより生ずるラジカル等で光吸収率の小さい光学膜を形成出来る。

尚、ハース(7)又は容器(5)の上面から測って、200~300mm離れた位置にTa中空陰極(9)の先端を位置させ、420~500mm離れた上方に基板(4)が設けられる。

本発明の作用を第2図示の装置を使用して実施した場合につき説明すると、まず真空室(1)の圧力を 10^{-5} Torr台に排気し、シャッター14を閉じた状態で容器(5)内の硫化物或はその混合物の

被加熱材料(6)の予備加熱、脱ガスを行なう。この場合、Arガスをホローカソード電子銃(8)に流量約200～300SCCM供給し、直流電源(9)及び高周波電源(10)によって放電を発生させ、プラズマ電子ビーム(15a)で被加熱材料(6)を予備加熱する。放電が安定化したら、電流値を100A～250Aの範囲に設定し、Arガス流量を50～150SCCMに設定し、真空室(1)内の圧力を 10^{-4} ～ 10^{-3} Torrとする。このとき電圧は35～40V、電力は3.5～10KWに保たれ、被加熱材料(6)の蒸発が行なわれる。蒸着に先立って SF_6 の反応ガスをマスフローコントローラーを経由して10～50SCCMの流量で吐出口(4)からプラズマ電子ビーム(15a)に向けて吐出させる。基板ホルダ(3)には透明なガラス基板、ポリエステルフィルム、金属箔などの基板(4)を装着し、基板ホルダ(3)及び基板(4)を電氣的に浮かすか或は0～500Vの電位を与える。そしてシャッター(14)を開くと基板(4)にイオンブレーティングによる硫化物或はその混合物の薄膜が形成される。この薄膜の厚さが所定の厚さ

に達するとシャッター(14)が閉じられ、成膜が終了する。基板ホルダ(3)に通電する場合には0～1Aの電流が流れる。真空室(1)内の圧力は 3×10^{-4} ～ 1×10^{-3} Torr、基板(4)の温度は20℃～80℃である。

尚、蒸着或はイオンブレーティング中の基板(4)上の膜厚及び堆積速度は、光電測光式膜厚モニターによって、波長550nmにおける光透過率の変化をレコーダーに記録することによって測定した。

被加熱材料(6)として硫化物と弗化物を使用する場合、真空室(1)内に2つの容器(5a)(5b)と2組のホローカソード電子銃(8a)(8b)を第3図示のように用意し、一方の容器(5a)に硫化物、もう一方の容器(5b)に MgF_2 等、弗化物を収め、各ホローカソード電子銃(8a)(8b)からのプラズマ電子ビームで加熱されて蒸発する各被加熱材料(6)の蒸気をシャッター(14)を交互に開くことにより基板(4)に蒸着させ、硫化物膜と弗化物膜とが重なった多層膜を形成することが出来る。

各膜の光吸収率を調べるために、サンプルとして硫化物膜を形成した透明の基板と弗化物膜を形成した透明の基板とを作成し、各基板の薄膜の光吸収性を確認するために、該薄膜の形成終了後、分光光度計によって波長200～800nmの波長範囲で該薄膜の分光反射率及び分光透過率の測定を行ない、その結果を解析することにより該薄膜の光学定数 $n-ik$ 及び膜厚 d を求め、光吸収係数 α 及び純透過率 $e^{-\alpha d}$ を測定した。光吸収率は消費係数 k に比例し消費係数 k が大きい程光吸収率が大きくなる。

本発明の方法により被加熱材料の種類を変えて作成した薄膜の光学定数及び膜厚は、表2の実施例(1)～(3)に示す如くであり、前記蒸着過程でプラズマ電子ビームに向けて吐出された SF_6 の反応ガス流量は、プラズマ電子ビーム(15a)の照射を受けて硫黄と弗素のラジカル、イオン、原子などを発生し、これらが基板に到達して基板(4)上に形成中の膜と反応し、硫黄や弗素の欠損を補ない、従来のもよりも消費係数の小

い即ち光吸収率の小さい硫化物、弗化物光学膜の得ることが出来る。

表 2

実 施 例	(1)	(2)	(3)	
蒸着物質	MgF ₂	MgF ₂	ZnS	
投入電力(KW)	6.3	7.0	5.6	
反応ガス	SF ₆	SF ₆	SF ₆	
反応ガス流量(SCCW)	12	～30	18	
堆積速度(nm/min)	90	105	52	
膜厚(nm)	1725	1805	2200	
光学定数 n-ik 波長(nm)				
400 {	n	1.35	1.35	2.1
	k	2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³
550 {	n	1.35	1.36	2.1
	k	2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³
700 {	n	1.37	1.38	2.1
	k	2×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	2×10 ⁻³
膜厚を1000nmとした 時の e ^{-αd} の値(%) 波長(nm)				
400	93.9	91.0	92.5	
550	95.5	93.4	96.8	
700	96.5	96.6	96.5	

なお、上記実施例では被加熱材料(6)として、 ZnS と HgF_2 を用いたがこの他に Sb_2S_3 、 CdS などの硫化物、 CaF_2 、 BiF_3 、 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 、 Na_3AlF_6 、 LaF_3 、 PbF_2 、 LiF 、 NdF_3 、 NaF 、 ThF_4 など、弗化物を用いてもよく、また2種類以上の硫化物、弗化物の混合物を一つの容器(5)内に収めて蒸着を行なってもよい。

また、反応ガスとして、実施例では SF_6 を用いたが、この他に SF_2 、 SF_4 、 S_2P_{10} を用いてもよい。また、反応ガスとして、 SOF_2 、 SOF_4 、 SO_2F_2 、 SO_2Cl_2 を用いて硫化物、弗化物、酸化物を同時に或は交互に蒸着してもよい。更に上記実施例では、一つの吐出口(14)から一種類の反応ガスを吐出させたが、二種類以上の反応ガスの混合ガスを吐出させるようにしてもよく、二つの吐出口を設けて同時に二種以上の反応ガスを吐出させるようにしてもよい。

更に、上記実施例では被加熱材料の加熱用のプラズマ電子ビーム(15a)に向けて反応ガスを吐出したが、加熱用のプラズマ電子ビームの他

に反応ガス解離用のプラズマ電子ビームを別個に設け、これに向けて反応ガスを吐出させるようにしてもよい。

更に、上記実施例では被加熱材料(6)を容器(5)に充填したが、水冷銅ハース(7)に直接充填してもよい。

(発明の効果)

以上のように本発明では、硫化物、弗化物或はその混合物或は硫化物と弗化物の蒸着又はイオンプレーティングに際して弗化硫黄等の弗素と硫黄を含む化合物の反応ガスをプラズマ電子ビームに向けて吐出させるようにしたので、該反応ガスが解離して硫黄と弗素のラジカル等が発生し、該ラジカル等が基板に形成中の膜の硫黄や弗素の欠損を補なって光吸収率の小さい硫化物の光学膜を形成出来、更にその形成時に弗化物の光吸収率の小さい光学膜を重ねて形成することが出来るので簡単な工程で多層の光吸収率の小さい光学膜を作成し得、取扱いの容易な反応ガスを使用出来るので安全に効率良く硫化

物の光学膜を作成出来る等の効果がある。

4. 図面の簡単な説明

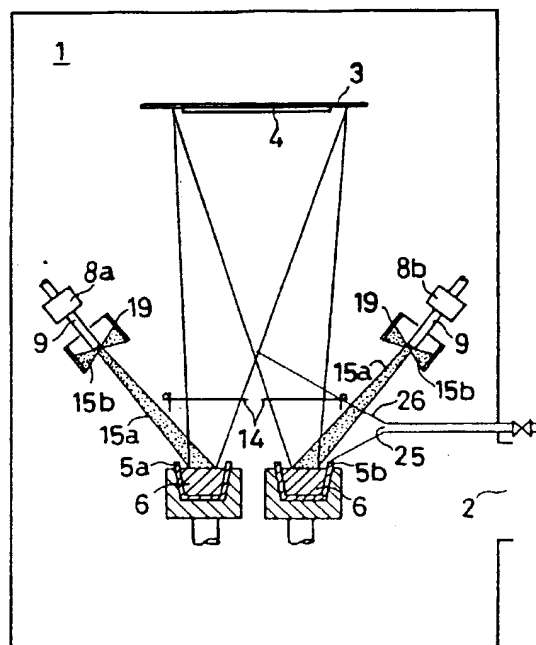
第1図はプラズマ電子ビームを用いた従来のイオンプレーティング方法の説明図、第2図及び第3図は本発明実施例の説明図である。

- | | |
|-----------------|------------------|
| (1) … 真空室 | (4) … 基板 |
| (5) … 容器 | (7) … 水冷銅ハース |
| (6) … 被加熱材料 | (8) … ホローカソード電子銃 |
| (9) … プラズマ電子ビーム | |
| (14) … 吐出口 | (15) … 反応ガス流 |

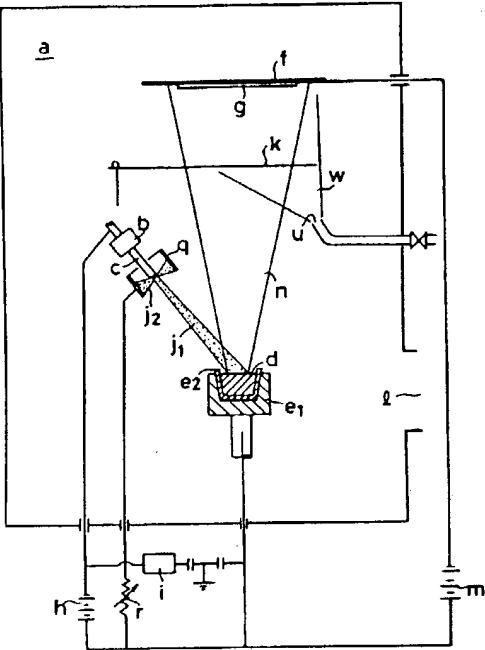
特許出願人 アルバック成膜株式会社
代理人 北村 欣一

外3名

第3図



第 1 図



第 2 図

